Konstitutionsanalyse aromatischer Zweistoffsysteme mittelst der Gradienten der Reibung und der Dichte

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Emmanuel A. Veillon

aus Aigle und Bex (Kt. Waadt)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1932

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546709_0158

Konstitutionsanalyse aromatischer Zweistoffsysteme mittelst der Gradienten der Reibung und der Dichte

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Emmanuel A. Veillon

aus Aigle und Bex (Kt. Waadt)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1932

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professor Dr. *A. L. Bernoulli* und Privatdozent Dr. *Fr. Bürki*.

Basel, den 9. März 1932.

Prof. Dr. *A. Buxtorf*
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XV. S. 810, 1932.

MEINEN LIEBEN ELTERN

Konstitutionsanalyse aromatischer Zweistoff-Systeme mittelst der Gradienten der Reibung und der Dichte.

I. Bisherige Untersuchungen.

Im Jahre 1913 haben *N. Kurnakow* und *S. Zemcuzny*[1]) unter dem Titel: „Die innere Reibung binärer Gemische (Charakteristik der bestimmten Verbindung)" nachgewiesen, dass für die Schmelzen von Zweistoffsystemen, deren Komponenten eine chemische Verbindung miteinander eingehen, die Viskosität-Konzentrationskurven, analog wie die entsprechenden Schmelzdiagramme, in zwei Äste zerfallen, die sich bei der der Verbindung entsprechenden Konzentration in einer scharfen, nach oben gerichteten Spitze schneiden. Die Verfasser teilen als schlagende Beweise für ihre Auffassung die von ihnen durchgemessenen Viskositätsdiagramme der Systeme: Allylsenföl-Piperidin, Phenylsenföl-Diäthylamin, Allylsenföl-Methylanilin und Äthylsenföl-Piperidin mit, welche sämtlich charakteristische, überaus spitze Kurvenmaxima jeweils für die Verbindungen 1 : 1 Molprozente aufweisen. Nach früheren Untersuchungen von *Kurnakow* zeigen auch noch folgende Systeme für chemische Verbindungen typische, scharfe Maxima der Viskosität-Konzentrationskurven: Äthyläther-Brom, Amylen-Brom, Äthylenoxyd-Wasser, Acetylendibromid-Brom und Phenylacetylen-Brom. Die Verfasser legen Wert darauf, dass es sich nach ihrer Auffassung um singuläre Punkte der betreffenden Kurven handle, also nicht um Maxima stetiger Funktionen, was zweifellos berechtigt ist, da es sich ja hier um Verbindungen handelt, die dem Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen entsprechen. Trotzdem werden wir in der folgenden Darstellung lediglich der Kürze wegen dennoch von Maxima und entsprechend auch von Minima unserer Kurven sprechen, wobei wir einfach allgemein gesprochen Extremwerte unserer rein empirischen graphischen Darstellungen mit den allgemein gebräuchlichen Bezeichnungen Maximum und Minimum aufführen, indem wir die weitere Frage nach der mathematischen Natur dieser Extremwerte und der mathematischen Auswertung unserer Kurven mit Absicht noch zurückstellen wollen. Das wesentliche für unsere weitern Untersuchungen ist die chemische Entdeckung von *Kurnakow*, dass bei allen von ihm und seinen Mitarbeitern untersuchten Zweistoffsystemen jeder auftretenden chemischen Verbindung ein

[1]) Z. physikal. Ch. **83**, 481 (1913).

charakteristisches Maximum der Viskosität entspricht. Auch für die Dichte-Konzentrationskurven der gleichen Systeme haben die genannten Autoren jeweils für die betreffenden Verbindungen Dichtemaxima in der Schmelze festgestellt. Doch sind letztere nach den mitgeteilten Kurven stets sehr viel weniger scharf ausgeprägt als diejenigen der Viskositätskurven.

Auf Veranlassung von *A. L. Bernoulli* hat *Margarethe Plüss* hieran anschliessend eine Untersuchung über Viskosität und Dichte bei den metallischen Zweistoffsystemen Antimon-Blei, Zinn-Blei und Zinn-Wismut durchgeführt, deren Resultate in ihrer 1915 erschienenen Dissertation niedergelegt sind[1]). Für das System Wismut-Zinn fand *M. Plüss* zwei genau den Verbindungen $BiSn_2$ und Bi_2Sn entsprechende Reibungsmaxima und dazu ein ausgesprochenes Reibungsminimum bei der eutektischen Konzentration. Für die beiden andern Systeme Blei-Zinn und Blei-Antimon wurden, wie nach den thermischen Diagrammen zu erwarten, keinerlei Maxima, also keinerlei Verbindungen, festgestellt, dagegen fand sich auch hier je ein ausgeprägtes relatives Minimum der Viskositätskurve bei den eutektischen Konzentrationen. Man wird also nach den Befunden von *M. Plüss* in Erweiterung der Resultate von *Kurnakow* aus dem Auftreten eines Minimums auf die Existenz eines eutektischen Punktes schliessen dürfen.

Über die gesamte Literatur des vorliegenden Problems, sowie über alle Fragen des Zusammenhangs der Viskosität mit andern physikalischen und chemischen Eigenschaften sowohl der reinen Substanzen, wie derjenigen von Lösungen und Schmelzen, orientiert die verdienstliche Monographie von *Emil Hatschek:* „Die Viskosität der Flüssigkeiten", London 1928[2]).

Die Viskosität-Konzentrationskurven wurden schon an den verschiedensten Gemischen untersucht. *Poiseuille*[3]) und *Graham*[4]) massen bereits die Durchflusszeiten einer Anzahl von Flüssigkeitsgemischen. In der folgenden und neueren Zeit haben sich die Arbeiten in diesem Gebiet stark gehäuft und wir finden in den *Landolt-Börnstein*'schen Tafeln (1927) bereits mehr als 1000 Literaturnachweise darüber[5]). Es sind dies entweder Arbeiten, die mathematische Ausdrücke suchen, um die Viskosität der Mischung als Funktion der Viskositäten der Komponenten und deren Mischungsverhältnis darzustellen; oder Arbeiten, welche physikalische oder chemische

[1]) *M. Plüss*, Zur Kenntnis der Viskosität und Dichte geschmolzener Metalle und Legierungen. Diss. Basel 1915. Z. anorg. Ch. **93**, 1 (1915).

[2]) Deutsche Ausgabe, Dresden 1929, *Theodor Steinkopff*'s Verlag.

[3]) Ann. Chim. Phys. [3] **7**, 50 (1843).

[4]) Phil. Trans. **157**, 373 (1867).

[5]) *Landolt-Börnstein*, Erg.-Bd. 1927.

Veränderungen in der Mischung an Hand von Unregelmässigkeiten der Viskosität-Konzentrationskurven festzustellen suchen.

Die Viskosität-Konzentrations-Funktion von Mischungen ist einstweilen noch unbekannt, aber jedenfalls geht aus den bisherigen Untersuchungen hervor, dass sie nicht linear ist. Meist handelt es sich um Funktionen, in welchen $d\eta/dx$ stetig zu- oder abnimmt. (η = Viskosität, x = Konzentration).

Nach *Dunstan*[1]) können wir die Diagramme der innern Reibung der bis jetzt untersuchten binären Systeme in drei Klassen einteilen:

1. Kontinuierliche Kurven, welche den normalen, fast gar nicht assoziierten Flüssigkeiten entsprechen, unterscheiden sich kaum von einer Geraden, welche die Endpunkte der Komponenten verbindet. Gewöhnlich sind diese Kurven mit der Konvexität der Konzentrationsachse zugewandt.

2. Kurven mit einem ausgesprochenen Maximum, welches das Vorhandensein einer chemischen Verbindung charakterisiert. Eine oder beide Komponenten des Systems sind die assoziierten Substanzen.

3. Diagramme, welche ein Minimum aufweisen, das der Bildung der einfachsten Zerfallsprodukte der assoziierten Komponenten entspricht.

Faust[2]) hat diese drei Kurventypen eingehender untersucht und gefunden, dass das Verhältnis, bei welchem ein Maximum oder Minimum auftritt, eine Funktion der Temperatur ist. Bei steigender Temperatur verschiebt sich das Maximum mehr und mehr der Viskosität der zäheren Komponente zu und wird gleichzeitig immer weniger ausgesprochen. Umgekehrt verschiebt sich ein Minimum mit steigender Temperatur immer mehr der Viskosität der weniger zähen Komponente zu.

Schon vor *Kurnakow* hat *Tsakalatos*[3]) für die Systeme m-Kresol-Anilin und für m-Kresol-o-Toluidin aus dem von ihm beobachteten Maximum der Reibungskurve auf die Existenz chemischer Verbindungen geschlossen. *J. D. Stranathan* und *J. Strong*[4]) haben beim System Essigsäure-Zinn(IV)chlorid sowohl aus thermochemischen wie aus volumetrischen und aus viskosimetrischen Messungen auf eine Verbindung ($SnCl_4$, 3 CH_3COOH) geschlossen, obschon es ihnen keineswegs gelungen ist, die Existenz derselben auch durch das geforderte Maximum der Schmelzpunktskurve zu belegen.

Eine andere Divergenz zwischen den Befunden aus der Viskosität-Konzentrationskurve und dem Schmelzdiagramm hat *Kurnakow* 1924 veröffentlicht[5]). Für das System Naphtalin-m-Dinitrobenzol lässt sich weder aus der Reibungs- noch aus der Dichte-Konzentrationskurve eine Verbindung folgern, obschon *Kremann* für das

[1]) Z. physikal. Ch. **49**, 590 (1904); **51**, 732 (1905); **56**, 370 (1906); Soc. **91**, 83 (1907); Soc. **95**, 1556 (1909).

[2]) Z. physikal. Ch. **39**, 129 (1902).

[3]) Bl. [4] **3**, 234 (1908).

[4]) J. Phys. Chem. **31**, 1420 (1927).

[5]) Z. anorg. Ch. **135**, 81 (1924).

genannte System durch das Schmelzdiagramm die Verbindung 1 : 1 nachgewiesen hat. Gleiche Anomalie ergab das System Naphtalin-1,3,5-Trinitrobenzol. Dagegen stimmt wieder bei dem nahverwandten System Naphtalin-Nitrobenzol die Regel von *Kurnakow* insofern, als hier übereinstimmend weder das Schmelzdiagramm, noch die Viskositätskurve irgend eine chemische Verbindung der beiden Substanzen erkennen lassen.

II. Verwendung der Gradienten der Viskosität und der Dichte zur Konstitutionsanalyse beim Kurnakow'schen Paradoxon.

Wir berechneten aus den bei *Kurnakow* l. c. mitgeteilten Daten für die genannten paradoxen Systeme die Differenzenquotienten $\Delta D/\Delta$ Gew.-% der Dichten und $\Delta \eta/\Delta$ Gew.-% der Viskositäten und trugen die in den Tabellen 1—4 aufgeführten Zahlen in den Figuren 1—3 graphisch auf. Zunächst für das System Naphtalin-1,3,5-Trinitrobenzol ergab nach Fig. 1 die Kurve des Dichtegradienten ein überaus charakteristisches Maximum bei 55 Molprozent Naphtalin. Obwohl die Zahl der gemessenen Punkte nur klein, also die Differenzen relativ gross sind, mit denen gerechnet werden musste, so darf doch in Verbindung mit den übrigen Kurvenpunkten die Existenz einer Verbindung 1 : 1 nachgewiesen und durch den Dichtegradienten als belegt gelten. Eben dieselbe Verbindung 1 : 1 hat *Kremann* aus seinem Schmelzdiagramm, eingetragen in Fig. 1, bestimmt. Für den Reibungsgradienten tritt zwar kein Maximum, aber immerhin ein deutlicher Knick im Gebiet von 55 Molprozent auf.

Tabelle 1.

Reibungs- und Dichtegradienten für Naphtalin-1,3,5-Trinitrobenzol bei 152° C.

Mol-% $C_{10}H_8$	η	$10^6 \frac{\Delta \eta}{\Delta \%}$	D	$10^4 \frac{\Delta D}{\Delta \%}$
0	0,01576		1,4775	
12,5		252		44
25	0,00946		1,3681	
32,5		227		30
40	0,00606		1,2924	
45		105		55
50	0,00501		1,2372	
55		86		121
60	0,00415		1,1160	
67,5		87		18
75	0,00285		1,0884	
87,5		36		67
100	0,00196		0,9212	

Wir dürfen somit aus den Befunden bei beiden Gradienten auf die Existenz einer Verbindung 1 : 1 Naphtalin-Trinitrobenzol schliessen, konform mit dem Resultat aus der Schmelzkurve, trotzdem die Viskositätskurve und ebenso die Dichtekurve selbst im Gegensatz zu den Gradientenkurven keinerlei Knicke aufweisen, die auf die Existenz einer Verbindung in der Schmelze hinweisen könnten.

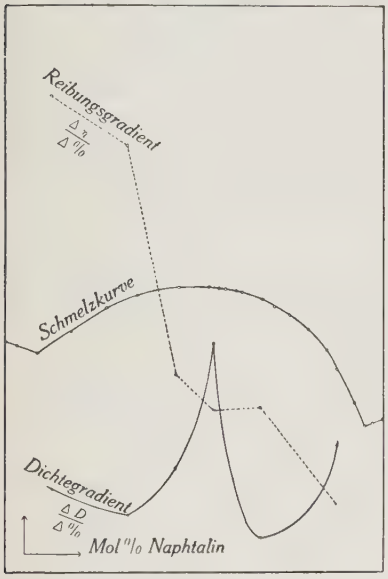

Fig. 1.
Naphtalin — 1,3,5-Trinitrobenzol.

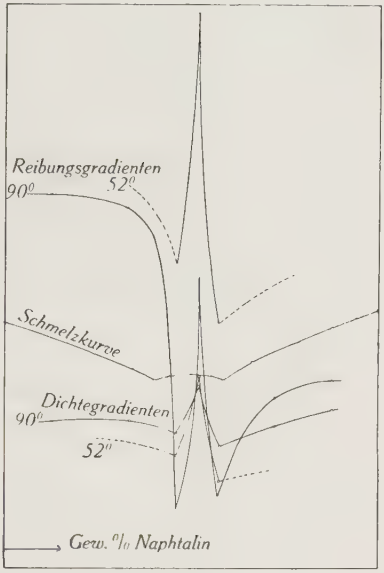

Fig. 2.
Naphtalin — m-Dinitrobenzol.

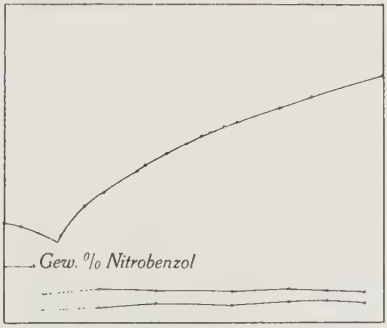

Fig. 3.
Naphtalin — Nitrobenzol.

Fig. 2 in Verbindung mit den Tabellen 2 und 3 zeigt die von uns errechneten Gradientenkurven der Viskosität und der Dichte für das System Naphtalin-m-Dinitrobenzol, dessen Schmelzkurve nach *Kremann* zwei relativ nahe beieinander liegende Eutektika mit sehr

flachem Maximum dazwischen, entsprechend einer in der Schmelze fast ganz gespaltenen Verbindung 1 : 1, aufweist. Wie erwähnt, verlaufen die Kurven der Viskosität im Widerspruch mit diesem Befund ohne Maxima oder Minima und ohne deutliche Knicke. Dagegen zeigen die nach unsrem Rechnungsverfahren daraus abgeleiteten Dichte- und Reibungsgradienten bei 90° je ein scharfes Maximum bei 52 Molprozent Naphtalin, womit die Existenz der gesuchten Verbindung 1 : 1 konform mit dem Befund von *Kremann* bei der Schmelzkurve erwiesen ist. Hier treten auch rechts und links bei beiden Kurven die zu erwartenden Minima der beiden Eutektika auf, die interessanterweise für die Kurven des Dichtegradienten bezüglich der Konzentration zusammenfallen mit den Minimal-Werten der Konzentration für die Viskositätsgradienten-Kurve.

Tabelle 2.

Reibungs- und Dichtegradienten für Naphtalin-m-Dinitrobenzol bei 90° C.

Mol-% $C_{10}H_8$	η	$10^6 \frac{\Delta\eta}{\Delta\%}$	D	$10^4 \frac{\Delta D}{\Delta\%}$
0	0,02528		1,3644	
12,5		249		39
25	0,01905		1,2667	
34		242		39
42,5	0,01465		1,1977	
46,2		81		36
50	0,01404		1,1708	
52		205		49
54	0,01322		1,1514	
57		88		32
60	0,01269		1,1320	
67,5		141		38
75	0,01058		1,0754	
87,5		120		42
100	0,00759		0,9696	

Tabelle 3.

Reibungs- und Dichtegradienten für Naphtalin-m-Dinitrobenzol bei 52° C.

Mol-% $C_{10}H_8$	η	$10^6 \frac{\Delta\eta}{\Delta\%}$	D	$10^4 \frac{\Delta D}{\Delta\%}$
42,5	0,03005		1,2182	
46,2		212		30
50,0	0,02846		1,1957	
52		345		51
54	0,02708		1,1753	
57		180		23
60	0,02600		1,1615	

Eine weitere Bestätigung der Existenz der gesuchten Verbindung 1 : 1 ergibt die gute Konzentrations-Übereinstimmung bei je zwei Kurven der beiden Gradienten für zwei verschiedene Temperaturen. Damit scheint uns die Brauchbarkeit der neuen Gradienten-Methode prinzipiell erwiesen, obschon auch hier die Zahl der gemessenen Punkte relativ sehr klein und daher die Differenzen der Konzentrationsstufen extrem gross sind. Für das Gegenbeispiel Naphtalin-Nitrobenzol, wo die Schmelzkurve die Nichtexistenz irgendwelcher chemischer Verbindungen beweist, zeigen nach Tabelle 4 und Fig. 3 die Gradientenwertekurven keinerlei Maxima, weder für die Dichte- noch die Viskositätsgradienten. Für die Bestimmung der eutektischen Konzentrationen fehlen die erforderlichen Daten, so dass wir in jenem Intervall die Gradientenkurven noch als unsicher ansehen müssen. Dagegen reichen die Daten aus, um auch aus Viskosität und Dichte die Abwesenheit jeglicher chemischer Verbindung im System Naphtalin-Nitrobenzol zu demonstrieren und somit *Kremann*'s Schmelzkurven-Befund zu bestätigen.

Tabelle 4.

Reibungs- und Dichtegradienten für Naphtalin-Nitrobenzol bei 80° C

Mol-% $C_{10}H_8$	η	$10^6 \frac{\Delta\eta}{\Delta\%}$	D	$10^4 \frac{\Delta D}{\Delta\%}$
0	0,00795		1,1440	
10		6,5		15
20	0,00808		1,1136	
25		8		18
30	0,00816		1,0960	
40		10		16,7
50	0,00836		1,0627	
60		8,5		16,4
70	0,00853		1,0300	
75		11		18
80	0,00864		1,0120	
85		12		17
90	0,00876		0,9951	
95		10		16
100	0,00886		0,9790	

III. *Aufgabe der vorliegenden Untersuchungen.*

Wir stellten uns folgende Aufgaben:

1. Gewinnung experimenteller Daten an einigen aromatischen Zweistoffsystemen mit bereits bekannten Schmelzkurven. (Viskosität- und Dichtemessungen mit möglichst grosser Messgenauigkeit bei hinreichend kleinen Konzentrations-Intervallen.)
2. Ausarbeitung eines rasch und doch genau arbeitenden Dichtebestimmungs-Methode für Schmelzen.

3. Konstruktion eines handlichen Siedethermostaten mit vom Barometerstand möglichst unabhängiger Temperatureinstellung.
4. Untersuchung von Systemen mit bereits sicher nachgewiesenen Verbindungen.
5. Untersuchung von Systemen ohne nachgewiesene Verbindungen in der Absicht, solche eventuell aufzufinden.
6. Um den nach Punkt 5. geschilderten Zweck zu erreichen, insbesondere auch hier die Gradienten der Dichte und der Viskosität mit heranzuziehen.

Wir entschieden uns für die Viskolyse und Densolyse der folgenden 6 Systeme aus je 2 aromatischen Komponenten:

1. Naphtalin-Thymol . . . . . = N-Th[1])
2. Naphtalin-Nitronaphtalin . . . . . = N-NN[2])
3. Naphtalin-Phenol . . . . . = N-Ph[3])
4. Diphenylamin-α-Nitronaphtalin . . . . . = Di-NN[4])
5. Phenol-Nitrosodimethylanilin . . . . . = Ph-NDA[5])
6. p-Toluidin-Nitrosodimethylanilin . . . . . = pT-NDA[6])

Bei der ersten Gruppe (1—4) handelte es sich um Systeme ohne bekannte Verbindungen und bei der zweiten (5—6) um Systeme mit bereits nachgewiesenen Verbindungen. Die oben gegebenen Abkürzungen für die Systeme und für die einzelnen Verbindungen werden im folgenden sowohl im Text als auch in den Figuren und Tabellen verwendet.

Experimenteller Teil.

Was den experimentellen Teil unserer Arbeit anbelangt, so handelte es sich im wesentlichen um folgende Bestimmungen:

a) Schmelzpunkte
b) Dichten
c) Viskositäten.

Die angewandten Präparate stammten sämtlich von *Schering-Kahlbaum.*

Die meisten wurden vor ihrer Verwendung einer nochmaligen Reinigung unterzogen. Naphtalin und Phenol wurden zweimaligen fraktionierten Destillationen unter jedesmaliger Verwendung des erhaltenen Mittellaufs unterworfen. Nitronaphtalin, Thymol, Diphenylamin und p-Toluidin wurden durch Umkrystallisieren gereinigt. Bei den zwei ersteren verwendeten wir Benzol und bei den zwei letzteren Alkohol als Lösungsmittel. Nitrosodimethylanilin endlich konnte ohne vorherige Reinigung angewandt werden.

a) Schmelzpunktbestimmungen.

Wir wollten uns zunächst lediglich auf die Angaben der hier unten verzeichneten Arbeiten beschränken. Einige offensichtlich zu Tage tretende Unstimmigkeiten veranlassten uns jedoch, die Werte einiger der älteren Arbeiten nachzuprüfen.

[1]) *Roloff*, Z. physikal. Ch. **17**, 335 (1895).
[2]) *Buguet*, C. r. **149**, 857 (1909).
[3]) *Yamamoto*, J. Coll. Sci. Tokyo **25**, Art. 11 (1908).
[4]) *Batelli* und *Martinetti*, Atti Accad. Sci. Torino **20**, 844 (1885).
[5]) *Kremann*, M. **25**, 1246 (1905). [6]) *Kremann*, M. **25**, 1212 (1905).

Tabelle 5.

Schmelzpunkt-Tabellen.

Gew.-% erstgen. Substanz	Naphtalin-Thymol		Naphtalin-Nitronaphtalin		Naphtalin-Phenol		Nitronaphtalin Diphenylamin		Nitrosodimethyl-anilin-Phenol		Nitrosodimethyl-anilin-p-Toluidin	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
0	49,2°	49,2°	55,8°	55,1°	41,0°	40,4°	50,7°	50,9°	40,9°	41,5°	43,0°	43,0°
10	—	43,6°	—	49,0°	34,1°	35,1°	—	46,4°	35,6°	33,2°	33,1°	34,2°
20	36,9°	37,0°	43,0°	42,0°	30,2°	29,7°	-	40,2°	26,7°	24,3°	30,4°	27,5°
30	31,1°	32,0°	32,8°	35,5°	41,0°	39,5°	32,2°	31,5°	11,2°	14,2°	37,2°	35,5°
40	43,1°	44,4°	42,2°	43,2°	—	48,6°	27,0°	26,4°	53,2°	56,0°	41,9°	42,0°
50	51,0°	52,5°	53,0°	52,1°	53,4°	54,8°	24,1°	23,3°	78,0°	76,4°	—	47,0°
60	57,6°	59,4°	—	59,3°	—	60,0°	30,1°	28,7°	88,1°	86,2°	50,0°	49,8°
70	—	65,4°	—	65,4°	—	64,6°	—	35,0°	89,1°	90,5°	—	65,3°
80	69,7°	70,7°	69,9°	70,7°	67,8°	69,1°	43,8°	42,7°	87,0°	89,4°	75,7°	73,8°
90	—	75,5°	—	75,1°	—	73,8°	—	49,4°	80,2°	80,0°	—	81,0°
100	79,4°	79,5°	79,4°	79,3°	79,4°	79,9°	55,8°	55,1°	86,2°	86,0°	86,2°	86,0°

Zu diesem Zwecke haben wir in dem von *A. L. Bernoulli* und *Alexander Sarasin*[1]) angegebenen Apparat zur Ermittlung von Schmelz- und Erstarrungspunkten einige Bestimmungen vorgenommen. Wir verwendeten dabei Normal-Präzisions-Thermometer, die eine Ablesung auf 0,05° genau gestatteten. Diese Thermometer wurden vorher bei 0° und bei der Siedetemperatur des Wassers, entsprechend Barometerstand, nach den bekannten Methoden geeicht. Die kleinen konstanten Fehler von 0,05 bis 0,40° wurden bei sämtlichen Werten in Rechnung gezogen. Die Resultate sind in Tabelle 5 mit denjenigen aus der Originalliteratur zusammengestellt. In dieser Schmelzpunkttabelle finden wir von oben nach unten die Gewichtsprozente der jeweils in einer Kolonne zuerst genannten Substanz eines Gleichgewichts. In Kolonne I sind die eigenen Werte und in Kolonne II die Werte aus der Literatur, die zum Teil durch graphische Interpolation bestimmt wurden, angeführt.

Aus der obigen Zusammenstellung ersehen wir, dass im wesentlichen unsere Werte mit denen früherer Autoren übereinstimmen, dass aber erstens kleine Differenzen bestehen zwischen den Werten der reinen Substanzen, und dass zweitens bei zweien von den untersuchten Gleichgewichten erhebliche Unterschiede in den Schmelzpunkt-Minima bestehen; dies gilt für die Systeme: Nitrosodimethylanilin-Phenol und Nitrosodimethylanilin-p-Toluidin.

b) Dichtebestimmungen.

Für die nachfolgenden Viskositätsmessungen war es zunächst nötig, die Dichten der verschiedenen Gemische zu bestimmen. Es war aber auch von Interesse, zu erfahren, ob sich die an Hand der Schmelzdiagramme nachgewiesenen Verbindungen (bei den beiden zuletzt untersuchten Systemen) auch in den Dichte-Konzentrationskurven durch Unregelmässigkeiten bemerkbar machen würden.

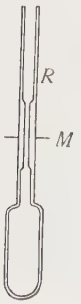

Fig. 4.

Wir verwendeten für unsere Dichtebestimmungen Pyknometer von der in Fig. 4 angegebenen Form. Das langgestreckte Rohr R erlaubte ein bequemes Einsenken in die Badflüssigkeit des Siedethermostaten (siehe unten). Zur Reinigung wurden diese Pyknometer nacheinander mit Königswasser, destilliertem Wasser, Alkohol und schliesslich Äther ausgespült; hierauf wurden sie in warmes Wasser getaucht, mit trockener Luft an der Saugpumpe getrocknet und sofort mit einem kleinen Gummistopfen verschlossen. Die einzelnen Gemische wurden heiss, mittels eines jedesmal neugeblasenen und vorher angewärmten Kapillartrichters bis zur Marke M eingefüllt. Nachher brachten wir das gefüllte Pyknometer in den Thermostaten und warteten eine Stunde, bis die Temperatur vollständig ausgeglichen war. Meist hatte sich dann das Gemisch im Steigrohr höher als bis zur Marke ausgedehnt, und es war ein leichtes, mit einem Kapillarrohr das Zuviel abzusaugen.

Das Volumen unserer Pyknometer bestimmten wir durch Auswägen mit Quecksilber. Wir fanden z. B. für eines derselben bei 110° ein Volumen von 17,0791 cm³, bei 97,5° ein Volumen von 17,0682 cm³ und bei 77° ein Volumen von 17,0473 cm³.

Die Werte unserer Dichtebestimmungen sind in Tabelle 6 wiedergegeben. Von oben nach unten finden wir jeweilen zunehmende Gewichtsprozente der in den Kolonnen zuerst genannten Substanzen. Durch die beiden Figuren 5 und 6 werden unsere Tabellenwerte noch

[1]) Helv. **13**, 512 (1930).

erläutert. In Fig. 5 sind die Dichten bei 97,5° und in Fig. 6 diejenigen bei 77,0° angegeben. Die Endpunkte der Kurven sind markiert mit: N = Naphtalin, NN = Nitronaphtalin, Ph = Phenol, Th = Thymol, Di = Diphenylamin, pT = p-Toluidin und NDA = Nidrosodimethylanilin.

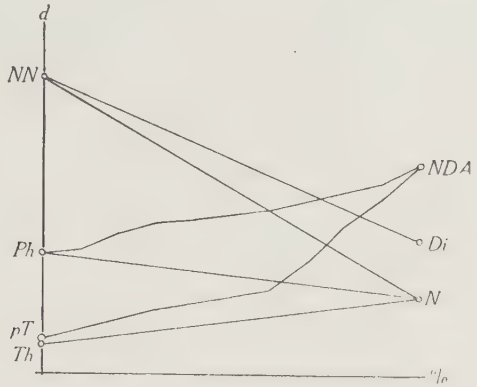

Fig. 5.
Dichte-Konzentrationskurven bei 97,5°.

Wir sehen, dass die Dichte-Konzentrationskurven der vier ersten Gleichgewichte kaum von einer Geraden abweichen, dass aber die beiden letzten Systeme starke Abweichungen zeigen. So finden wir im System NDA-pT sowohl bei 97,5° als auch bei 77,0° bei 60 Gew.-% NDA genau entsprechend der Schmelzpunktkurve einen Wendepunkt, der unbedingt auf das Vorhandensein einer Verbindung hinweist. Ebenso finden wir beim System NDA-Ph zwei deutliche Wendepunkte, die wiederum genau den eutektischen Punkten des Schmelzdiagrammes entsprechen. Also auch in diesem Falle ein neuer Hinweis auf bestehende Verbindungen.

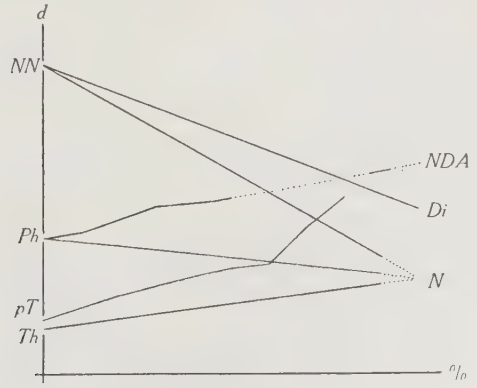

Fig. 6.
Dichte-Konzentrationskurven bei 77°.

Tabelle 6.

Dichte-Tabellen.

%	N-Th		N-NN		N-Ph		NN-Di		NDA-Ph			NDA-pT		
	97,5°	77,0°	97,5°	77,0°	97,5°	77,0°	97,5°	77,0°	110,0°	97,5°	77,5°	110,0°	97,5°	77,0°
0	0,9118	0,9288	1,1917	1,2100	1,0073	1,0260	1,0259	1,0550	0,9964	1,0073	1,0260	0,9040	0,9160	0,9401
										1,0128		0,9105	0,9218	0,9457
10	0,9164	0,9340	1,1690	1,1862	0,9973	1,0215	1,0421	1,0700	1,0046	1,0180	1,0345	0,9168	0,9270	0,9515
						1,0190				1,0279	1,0412		0,9331	0,9582
20	0,9220	0,9395	1,1455	1,1630	0,9946	1,0170	1,0585	1,0850	1,0138	1,0300	1,0462	0,9283	0,9391	0,9646
	0,9225	0,9418				1,0146			1,0190	1,0350	1,0521		0,9449	0,9701
30	0,9273	0,9450	1,1231	1,1400	0,9897	1,0125	1,0760	1,1010	1,0247	1,0410	1,0595	0,9390	0,9480	0,9758
	0,9295	0,9469				1,0097			1,0271	1,0418	1,0613		0,9531	0,9803
40	0,9320	0,9500	1,1005	1,1191	0,9864	1,0075	1,0920	1,1165	1,0300	1,0441	1,0640	0,9486	0,9562	0,9835
	0,9352	0,9528					1,1011	1,1225	1,0338	1,0454	1,0652		0,9603	0,9890
50	0,9380	0,9555	1,0785	1,0982	0,9830	1,0030	1,1085	1,1280	1,0375	1,0488	-	0,9590	0,9634	0,9925
							1,1175	1,1378				0,9645	0,9675	0,9970
60	0,9431	0,9605	1,0550	1,0741	0,9789	0,9983	1,1250	1,1475	1,0454	1,0560	–	0,9667	0,9700	0,9972
												0,9815	0,9870	1,0200
70	0,9484	0,9660	1,0321	1,0508	0,9755	0,9935	1,1421	1,1630	1,0532	1,0651	–	0,9930	1,0001	1,0375
										1,0695				
80	0,9537	0,9715	1,0098	1,0281	0,9709	0,9900	1,1586	1,1787	1,0628	1,0754	–	1,0228	1,0400	1,0706
									1,0674	1,0792				
90	0,9590	0,9770	0,9870	1,0030	0,9681	0,9846	1,1755	1,1940	1,0720	1,0845	1,0975	1,0517	1,0695	—
100	0,9645	—	0,9645	—	0,9645	—	1,1917	1,2100	1,0864	1,1047	—	1,0865	1,1047	—

Um über die Genauigkeit unserer Dichtebestimmungen einen Anhaltspunkt zu haben, haben wir diese so weit möglich mit Werten anderer Autoren verglichen. Durch Interpolation finden wir z. B. aus den Werten von *Scheuer*[1]) für Naphtalin bei 97,5° eine Dichte von 0,9640; wir haben experimentell gefunden 0,9645; also völlige Übereinstimmung. Für Phenol errechneten wir nach *Scheuer* bei 77° 1,0241 und bei 97,5° 1,0046. Gefunden haben wir durch unsere Versuche bei 77,0° 1,0260 und bei 97,5° 1,0064. Im letzteren Falle also kleine Differenzen innert der Grenzen der Versuchsfehler. *Scheuer* berechnet die Grössenordnung der Fehler bei seinen Dichtebestimmungen auf $\pm 2\,^0/_{00}$. Unsere Werte erreichen eine Genauigkeit von $\pm 4\,^0/_{00}$.

c) Viskositäts-Messungen.

Untersucht man in ein und demselben Viskosimeter bei gleicher Druckhöhe und gleicher Temperatur zwei verschiedene Flüssigkeiten, so gilt, abgeleitet aus dem *Poiseuille*'schen Gesetz, folgende Beziehung:

$$\frac{\eta}{\eta'} = \frac{z \cdot D}{z' \cdot D'}$$

wobei η = Viskosität (in cgs-Einheiten)
z = Zeit (Durchflusszeit in Sekunden)
D = Dichte

Diese Formel erlaubt uns auf verhältnismässig einfache Art und Weise Viskositäten zu bestimmen. Wir brauchen nur zwei Substanzen in derselben Apparatur zu untersuchen und wir können, Dichte und Viskosität der einen als bekannt vorausgesetzt, die Viskosität der andern nach vorheriger Dichtebestimmung berechnen.

Für unsere Viskositäts-Messungen benötigen wir, wie auch früher für die Dichtebestimmungen, einen zuverlässigen Thermostaten. Verschiedene Versuche mit Thermostaten, die mit mechanischen Regulatoren versehen waren, befriedigten nicht, da die Temperaturkonstanz nicht hinreichend war. Wir kamen daher wieder zum alterprobten Prinzip des Siedethermostaten zurück. Wir verwendeten eine Apparatur, wie sie ähnlich von *Scheuer*[2]) schon angegeben wurde (bezüglich einer wesentlichen Verbesserung der *Scheuer*'schen Apparatur siehe unten).

Wir sehen diesen Thermostaten in Fig. 7 abgebildet. Es handelt sich dabei um ein doppelwandiges Rohr A, mit kugelförmiger Auftreibung B, in der die Heizflüssigkeit siedet. Das ganze Gefäss stand zur Erwärmung in einem Ölbad C, das elektrisch geheizt wurde. Als Siedeflüssigkeit diente erstens Wasser (97,5°), zweitens Äthylalkohol (77,0°) und drittens Toluol (110°). Das Bad D, welches sowohl Viskosimeter als auch Pyknometer aufnahm, war mit Glycerin gefüllt. Viskosimeter und Pyknometer wurden in einem grossen Kork E befestigt, der genau in die obere Öffnung des Thermostaten eingepasst war.

Es gelang jedoch bezüglich der Siedekonstanz die Apparatur gegenüber der von *Scheuer* sehr wesentlich zu verbessern. Bekanntlich ist die Temperatur eines Siedethermostaten vom Barometerstand abhängig. Um die Schwankungen, die durch den veränderlichen Luftdruck hervorgerufen werden, zu eliminieren, versahen wir die Apparatur mit einem Unterdruckventil, wie es in der Figur veranschaulicht wird. Dieses Ventil ermöglicht

[1]) Z. physikal. Ch. **70**, 553 (1910).
[2]) Z. physikal. Ch. **72**, 546 (1910).

es, mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden, die Siedeflüssigkeit des Thermostaten im Verhältnis zur Umgebung unter einem Unterdruck zu halten. Es herrscht nämlich in der Apparatur ein Druck, der dem um die Wassersäule h verminderten Barometerstand entspricht. Bei Beginn der Versuche stellten wir das Rohr R so, dass dessen unteres Ende sich in einer Mittelstellung a befand. Je nach dem nun der Barometerstand gestiegen oder gesunken war, konnten wir den Druck im Innern des Apparates durch Ab- oder Aufwärtsverschieben des Rohres R ausgleichen. Wir hatten also einen konstanten Druck und somit auch konstante Siedetemperatur. Die Temperatur im Innern des Thermostaten, d. h. in der Badflüssigkeit, schwankte höchstens um 0,1°. Die Temperaturablesungen erfolgten an den vorhin bei den Schmelzpunktbestimmungen erwähnten Thermometern.

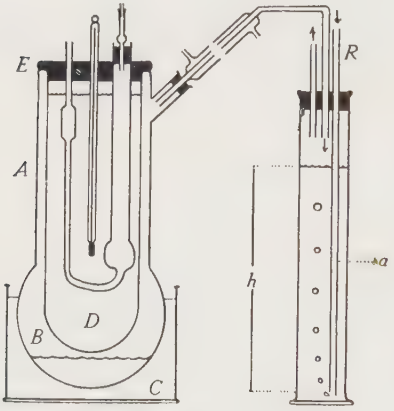

Fig. 7.

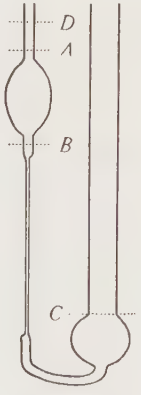

Fig. 8.

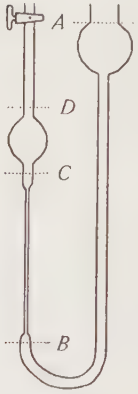

Fig. 9.

Für die Viskositätsmessungen verwendeten wir zwei verschiedene Typen von Viskosimetern. Für die Systeme 1—4 und 6 kamen die normalen *Ostwald*'schen Formen in Frage. Wir verwendeten die Neukonstruktion von *Jones* und *Veasey*[1]), Fig. 8.

Bei dieser neueren Konstruktion sind die Marken A B ober- und unterhalb der Kugel an weiteren kapillaren Rohrstücken von gleichem Durchmesser angebracht, so dass der kapillare Aufstieg zu Anfang und zu Ende einer Messperiode gleich ist. Wir brachten an unseren Viskosimetern ausser den zwei üblichen noch zwei weitere Marken an. Erstens um stets die gleiche Druckhöhe erreichen zu können, eine Marke C, die es ermöglichte, stets dieselbe Flüssigkeitsmenge einzufüllen, und zweitens eine Marke D, mit welcher wir erreichten, dass die lebendige Kraft, welche die Flüssigkeit beim Heben über A erlangt, für jeden Fall gleich war. In der Absicht, möglichst alle Korrekturen unnötig zu machen, benützten wir enge und lange Kapillaren. Der Durchmesser unserer Kapillaren schwankte zwischen 0,5 und 0,8 mm, die Länge betrug 13—15 cm. Bei so engen Kapillaren kommt es gelegentlich vor, dass Staubteilchen oder Filtrierpapierfasern ernste Störungen hervorrufen. Um dies tunlichst zu vermeiden, haben wir sämtliche Schmelzen beim Einfüllen in die Viskosimeter durch grobe, vorher gut gereinigte, getrocknete und vorgewärmte Jenaer Glasfilter filtriert. So erreichten wir, dass die je bei einem Versuch gemessenen Durchflusszeiten sehr konstant blieben. Die Zeiten wurden mit einer Präzisions-Stoppuhr gemessen, die eine Ablesung auf $^1/_{10}$ Sekunde gestattete. Innerhalb eines Versuches differierten 10 Zeitmessungen im Maximum um

[1]) *Hatschek*, Visk. d. Flüssig., S. 41.

Tabelle 7.

Tabelle der Viskositäten.

Gew.-% I.	N-Th		N-NN		N-Ph		NN-Di		NDA-Ph		NDA-pT	
	97,5°	77°	97,5°	77°	97,5°	77°	97,5°	77°	97,5°	77°	97,5°	77°
0	0,007918	0,011989	0,011670	0,016402	0,007687	0,011222	0,011755	0,018266	0,007714	0,011301	0,007764	0,010471
5												
10	0,007321	0,010966	0,010245	0,014358	0,007265	0,010537	0,011556	0,017888	0,008051	0,011934	0,008087	0,011022
15						0,010212			0,008260			
20	0,006885	0,010154	0,009258	0,012871	0,006937	0,009858	0,011429	0,017605	0,008522	0,012936	0,008623	0,011711
25		0,009800				0,009570			0,008742	0,013541		0,012311
30	0,006516	0,009405	0,008357	0,011612	0,006597	0,009237	0,011370	0,017250	0,009056	0,014187	0,009073	0,012898
35		0,009061				0,009001			0,009381		0,009402	0,013902
40	0,006275	0,008643	0,007645	0,010529	0,006330	0,008740	0,011338	0,016929	0,009846	0,015756	0,009929	0,015300
45		0,008485									0,010240	0,016340
50	0,005977	0,008272	0,007132	0,009535	0,006089	0,008241	0,011305	0,016480	0,010815	0,017926	0,010718	0,017578
55							0,011327	0,016410				
60	0,005833	0,007842	0,006610	0,008853	0,005858	0,007892	0,011352	0,016329	0,011933	—	0,011682	0,020068
65											0,012320	0,021450
70	0,007486	0,005638	0,006177	0,008252	0,005668	0,007622	0,011420	0,016265	0,013608	—	0,013281	0,023175
75									0,014500			
80	0,005491	0,007252	0,005855	0,007807	0,005497	0,007364	0,011478	0,016314	0,015686	—	0,015427	0,026156
85									0,016971			
90	0,005445	0,007141	0,005630	0,007435	0,005433	0,007273	0,011591	0,016340	0,018276	0,029161	0,017754	—
95												
100	0,005412	—	0,005412	—	0,005412	—	0,011678	0,016430	0,021040	—	0,020991	—

$\pm$ $^1/_{20}$ Sekunde. Die Fallzeit, d. h. diejenige Zeit, die das Flüssigkeits-Niveau braucht, um von A nach B zu gelangen, betrug bei unseren Viskosimetern für Wasser von 25° durchschnittlich 45 Sekunden.

Für die Messungen des Systems 5 (NDA-Ph) konnten wir der Undurchsichtigkeit der Schmelzen wegen die eben genannten Viskosimeter nicht anwenden. Wir brauchten hier ein Viskosimeter wie in Fig. 9 abgebildet. Dieses Instrument kommt überall da in Frage, wo man es mit undurchsichtigen Flüssigkeiten zu tun hat, wo der Durchgang des Meniskus durch die Marken nicht beobachtet werden kann.

Der rechte Schenkel wird bei geschlossenem Hahn soweit gefüllt, dass die Flüssigkeit beinahe von B nach A reicht. Das Volumen wird erst dann genau eingestellt, wenn die Flüssigkeit die gewünschte Temperatur angenommen hat. Hierauf wird der Hahn geöffnet und die Zeit, in der die Flüssigkeit von C nach D steigt, gemessen. Eine Wiederholung der Messung ist selbstverständlich nur möglich nach völliger Reinigung und Neufüllung des Viskosimeters. Es ist daher besonders wichtig darauf zu achten, dass die Flüssigkeit wirklich die Temperatur des Thermostaten angenommen hat. Die Berechnung der Viskositäten geschieht hier genau wie beim normalen *Ostwald*-Viskosimeter[1]). Da wir mit diesem Apparat nicht so viele Messungen machen konnten, erreichten wir auch naturgemäss nicht dieselbe Genauigkeit wie bei den Messungen mit den gewöhnlichen Viskosimetern.

Unsere Messungen sind mit den Normal-Viskosimetern auf 0,6% genau und mit den anderen Instrumenten auf 0,8% genau. Wir finden die Resultate in Tabelle 7 und in den Figuren 10—11 zusammengestellt. Wir geben in den Tabellen die Viskosität in cgs-Einheiten; die Gewichtsprozente beziehen sich jeweils auf die erstgenannte Komponente eines Systems.

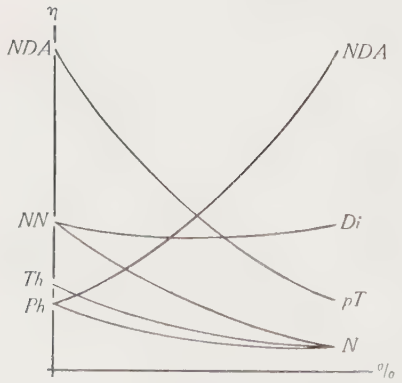

Fig. 10.
Viskosität-Konzentrationskurven bei 97,5°

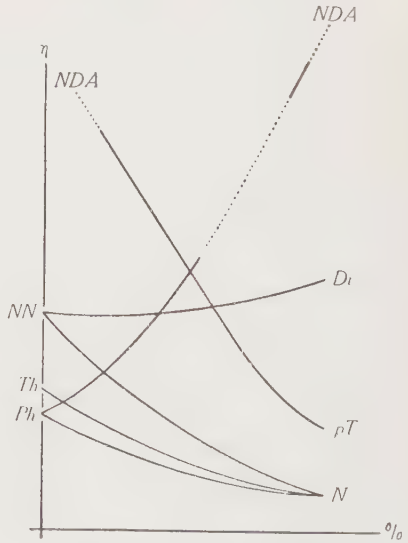

Fig. 11.
Viskosität-Konzentrationskurven bei 77,0°.

[1]) *Hatschek*, Visk. d. Flüssigk., S. 46.

Wir haben die Daten unserer Untersuchungen zunächst soweit möglich mit Angaben anderer Autoren verglichen. Es war natürlich nur möglich die Werte für die reinen Substanzen zu vergleichen, da nach unserm Wissen die Viskositäten der von uns untersuchten sechs Zweistoffsysteme noch nicht bestimmt worden sind. Wir haben durch Interpolation aus den Daten der Literatur Werte errechnet, die den von uns angewandten Temperaturen entsprachen. Die Vergleiche geben gute Übereinstimmung. Bei den Werten für Phenol ist allerdings der Vergleich weniger sicher, da die Werte der Literatur untereinander bereits grosse Differenzen aufweisen. Immerhin finden wir ziemliche Übereinstimmung wenigstens mit den sehr zuverlässigen Werten von *Scheuer*. Eine Zusammenstellung dieser Vergleiche findet sich in Tabelle 8.

Tabelle 8.

Substanz	Viskositäten bei 97,5°		Viskositäten bei 77,0°		Literatur
	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	
Phenol	0,00828	0,00769	0,01334	0,01122	Z. pysikal. Ch. **72**, 553 (1910)
Phenol	0,01145	0,00769	0,01570	0,01122	Am. Soc. **33**, 1257 (1911)
Naphtal.	0,00570	0,00541	—	—	Z. physikal. Ch. **72**, 553 (1910)
p-Toluid.	0,00781	0,00776	0,01084	0,01047	Land. Börnst. 1927

Um nun auf die Viskosität-Konzentrationskurven zurückzukommen, so konstatieren wir zunächst ihren regelmässigen Verlauf. Wir suchten, abgesehen von den Schmelzpunkt- und Dichtebestimmungen, ein drittes Kriterium für das Vorhandensein molarer Verbindungen im Studium der Viskositäten der flüssigen Phasen unserer binären Gemische. Nach früheren Arbeiten von *Kremann*[1]) und *M. Plüss*[2]) ist das Auftreten molarer Verbindungen in der flüssigen Phase meist von sehr deutlich hervortretenden Maxima begleitet, desgleichen treten nach *Plüss* Minima bei eutektischen Punkten auf.

Was nun die sechs von uns untersuchten Systeme betrifft, so gehören sie dem Aussehen der Viskositäts-Kurven nach alle in eine einzige Gruppe. Die Kurven zeigen alle einen sehr normalen Verlauf d. h. kontinuierlich und nach der Abszisse konvex. Dies war bei den vier ersten Systemen vorauszusehen, da dort auch durch andere Kriterien bisher noch keinerlei Verbindungen nachzuweisen waren. Für die Systeme 5 und 6 entsprachen die Resultate dagegen ganz und gar nicht unseren Erwartungen. Wir vermuteten Kurventypen mit ausgesprochenen Maxima. Statt dessen finden wir bei diesen

[1]) Sitz. Akad. Wiss. Wien 1904—1908. [2]) Diss. Basel 1915

Systemen ebenso kontinuierliche Viskosität-Konzentrationskurven, die in keiner Weise das Vorhandensein von Verbindungen vermuten lassen. Vorausgesetzt, dass hier keine negativen Viskositäten[1]) mitwirken, können wir also an Hand der Viskositätskurven keine Verbindungen nachweisen. *Poiseuille*, *Dunstan* und *Thole*[2]) betonen zwar, dass in Gemischen ein Maximum in der Viskosität verbunden sei mit einer Volumkontraktion. Hier finden wir zwei Fälle, d. h. die Systeme 5 und 6, die den Angaben der genannten Autoren widersprechen. Die Resultate unserer Untersuchungen weisen also darauf hin, dass Verbindungen nicht unbedingt an Hand der Viskositätskurven nachweisbar sind.

Wir haben somit bei den beiden zuletzt von uns untersuchten Systemen: NDA-Ph und NDA-pT zwei interessante neue Beispiele für diejenige Anomalie, die wir oben im Abschnitt II als *Kurnakow*'sches Paradoxon bezeichnet haben. Es sind also Systeme, welche nach der Schmelzkurve zu schliessen, gut definierte chemische Verbindungen aufweisen, nach der Viskositätskurve dagegen nicht.

Wir wollen nunmehr versuchen, für die genannten Systeme und ebenso für die übrigen von uns durchgemessenen Kombinationen jeweils die Gradienten der Viskosität und der Dichte aufzustellen. Es soll so in Analogie mit unseren oben mitgeteilten Berechnungen für jene drei von *Kurnakow* untersuchten Systeme, auch hier mittelst der Gradienten die Konstitutionsanalyse durchgeführt werden.

V. Viskolyse und Densolyse der Zweistoffsysteme mit bereits bekannten Verbindungen.

a) Nitrosodimethylanilin-Phenol.

Das System NDA-Ph zeigt nach *Kremann*[3]) eine Schmelzkurve mit zwei eutektischen Punkten und einer dazwischenliegenden domartigen Wölbung (Fig. 12). Diese Wölbung lässt in Verbindung mit kryoskopischen Versuchen auf die Existenz einer chemischen Verbindung von 2 Molekeln NDA mit einer Molekel Ph schliessen. Diese Verbindung lässt sich auch isolieren und krystallisiert aus Wasser in braunen Nadeln. *Kremann* hebt jedoch hervor, dass diese Verbindung nach der ungewöhnlich breiten und sehr flachen Wölbung der Schmelzkurve zu schliessen sich in der Schmelze stark aufspalten müsse. Entsprechend dem Molverhältnis muss die Verbindung bei der Konzentration von 67 Mol-% (75 Gew.-%) NDA liegen. Die breite und flache Form der Kuppe der Schmelzkurve lässt allerdings noch die Möglichkeit offen, dass hier eventuell noch andere Verbindungen unstabilerer Art in der Schmelze anwesend sein könnten.

---

[1]) *Hatschek*, Visk. d. Flüssigk., S. 112.

[2]) *Dunstan, Thole* und *Hunt*, Soc. **91**, 1728 (1907).

[3]) Sitz. Akad. Wiss. Wien IIb **113**, 920 (1904).

Zu oberst in Fig. 12 finden wir die Schmelzkurve des Systems NDA-Ph. Kreise bedeuten die aus der Arbeit von *Kremann* entnommenen Werte, Quadrate markieren einige neue Bestimmungen, die von uns als Ergänzung gemacht wurden. Wir fanden übereinstimmend mit *Kremann* ein Eutektikum bei 30% NDA. Der Schmelzpunkt wurde von uns zu 11,4° gemessen, während die Extrapolation aus *Kremann*'s Kurve 14° ergibt.

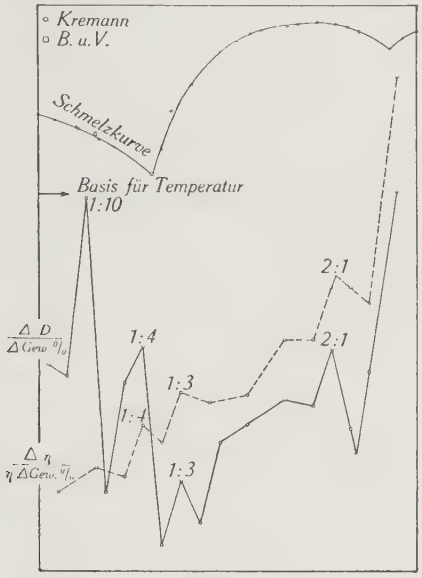

Fig. 12.
Dichte- und Reibungsgradienten, p-Nitrosodimethylanilin-Phenol bei 97,5°.

Weiter sind in Fig. 12 die Gew.-% nach steigendem Gehalt an NDA als Abszissen und die reduzierten Gradienten der von uns gemessenen Viskositäten als Ordinaten aufgetragen. Wir haben zuerst die Differenzen-Quotienten, also die Differenzen je zweier aufeinanderfolgender Viskositäten gebildet und diese dividiert durch die zugehörige Differenz der Gew.-%. Diese Differenzen-Quotienten haben wir dann noch auf gleiche Viskosität reduziert, d. h. wir haben jeden dieser Quotienten noch dividiert durch den Wert der Viskosität der grösseren der beiden zur Differenzbildung benützten NDA-Konzentrationen. Die so gebildeten reduzierten Gradienten hatten also die Form $\frac{\Delta \eta}{\eta \, \Delta \text{ Gew.-\%}}$. Sie sind als Ordinaten des jeweiligen arithmetischen Abszissenmittels in Fig. 12 eingetragen. Den reduzierten Viskositäts-Gradienten haben wir deshalb dem gewöhnlichen Gradienten vorgezogen, weil die graphische Darstellung des ersteren viel übersichtlicher wird, namentlich in den Fällen, wo die Viskositäten der reinen Komponenten stark differieren. In derselben Fig. 12 sind auch noch die gewöhnlichen Dichtegradienten $\frac{\Delta D}{\Delta \text{ Gew.-\%}}$ eingetragen. In dieser graphischen Darstellung beziehen sich alle Werte auf die Beobachtungs-Temperatur von 97,5° (siehe auch Tab. 9).

Sowohl die Kurve des Reibungs- wie auch diejenige des Dichte-Gradienten zeigt bei 77 Gew.-% (68 Mol-%) NDA ein sehr ausgesprochenes, spitzes Maximum (Fig. 12). Somit folgt aus jeder der beiden Kurven die Existenz der Verbindung 2 NDA: 1 Ph konform mit dem Befund von *Kremann* aus der Schmelzkurve. Ferner ergeben

sich aus beiden Kurven die bereits bekannten Eutektika, die nach dem in Abschnitt II gegebenen Analogien durch Minima der beiden Gradienten charakterisiert sein sollen. Das erste Eutektikum liegt bei 32,5 Gew.-% (23 Mol-%) NDA, somit bis auf 2% übereinstimmend mit dem aus der *Kremann*'schen Schmelzkurve interpolierten Wert von 21 Mol-%. Nach der Reibungsgradientenkurve liegt bei 87,5 Gew.-% NDA ein zweites Eutektikum. Nach der Dichte-Gradientenkurve liegt dieses bei 84%, während dasselbe

Tabelle 9.

Reibungs- und Dichtegradienten von Nitrosodimethylanilin-Phenol.

Gew.-% „NDA	$\frac{\Delta\eta}{\eta\Delta\%}\cdot 10^4$ bei 77°	$\frac{\Delta\eta}{\eta\Delta\%}\cdot 10^4$ bei 97,5°	$\frac{\Delta D}{\Delta\%}\cdot 10^5$ bei 77°	$\frac{\Delta D}{\Delta\%}\cdot 10^5$ bei 97,5°	$\frac{\Delta D}{\Delta\%}\cdot 10^5$ bei 110°
0					
2,5				110	
5	56	42	85		82
7,5				104	
10					
12,5			134	198	
15	84	55	117		92
17,5			100	42	
20					
22,5	94	50	118	100	104
25	97				
27,5	95	78	148	120	114
30					
32,5		69	36	14	24
35	111		45		
37,5		94	54	48	58
40					
42,5			24	26	
45	138	90	50		75
47,5			76	68	
50					
52,5					
55		94		78	79
57,5					
60					
62,5					
65		123		91	78
67,5					
70					
72,5		123		88	
75	fast		fast		96
77,5		151		118	
80					
82,5		151		76	92
85					
87,5		143		106	92
90					
92,5					
95		263		202	144
97,5					
100					

nach *Kremann* bei 91 Gew.-% liegen sollte. Aus den in Fig. 12 eingetragenen Werten der Schmelzkurve von *Kremann* sieht man, dass es nicht ausgeschlossen ist, dass das Eutektikum einige Prozent niedriger liegt, als bisher angenommen wurde. Immerhin wird man auch hier die Koinzidenz für das zweite Eutektikum als erfüllt ansehen dürfen.

Eine weitere, unabhängige Prüfung ist nun auf Grund unserer Messungen nach Tabelle 9 und Fig. 13 möglich. Wir haben nämlich die Dichten für drei verschiedene konstante Temperaturen bestimmt (77°—97,5°—110°). Wir konnten somit die Dichte-Gradienten für drei verschiedene Temperaturen berechnen. Allerdings waren die Messungen bei 77° nur bis zu 50 Gew.-% NDA durchführbar, da nachher die Mischungen bei dieser Temperatur bereits erstarrt sind.

Auch die Dichtegradientenkurve für 110° zeigt ein Maximum für die bekannte Verbindung 2 : 1, und zwar noch etwas genauer bei 75 Gew.-% gleich 66½ Mol-% (Fig. 13). Auch das dem zweiten Eutektikum entsprechende Minimum findet sich hier wieder und zeigt ebenfalls mit 87 Gew.-% eine noch etwas bessere Koinzidenz, als bei der Dichtekurve für 97,5°. Schlagend ist für die Existenz und Lage des ersten Eutektikums, dass alle drei doch gänzlich voneinander unabhängig gewonnenen Gradientenkurven der Dichte für drei verschiedene Temperaturen exakt bei derselben Konzentration von 32½ Gew.-% ein sehr ausgesprochenes, diesem Eutektikum entsprechendes Minimum aufweisen.

Die Dichtegradienten der beiden niedrigeren Temperaturen weisen ausserdem auch noch drei weitere sehr scharfe Maxima auf, die bei 37½, 27½ und 12½ Gew.-%, also bei 27, 20 und 9 Molprozent Nitrosodimethylanilin liegen. Für die beiden ersten kann kein Zweifel sein, dass sie den bisher nicht bekannten neuen Verbindungen 1 : 3 und 1 : 4 entsprechen. Diejenige mit rund 9 Molprozent lässt sich ihrer Zusammensetzung nach weniger genau bestimmen. Immerhin würde der beobachtete Wert sich recht gut mit der Zusammensetzung 1 : 10 Mol decken. Zwischen diesen neuen Verbindungen zeigt die Kurve sowohl bei 77° als bei 97,5° die aus der Existenz dieser drei neuen Verbindungen folgenden eutektischen Minima. Für die neuen Verbindungen spricht ferner der Umstand, dass *Kremann* für die nahe damit identische Konzentration von 35,7 Gew.-% einen Schmelzpunkt von 44,0° bestimmt hat, der, wie Fig. 17 zeigt, relativ hoch in der Schmelzkurve liegt, also die Andeutung eines sekundären Maximums der Schmelzkurve gibt. Bei der höchsten beobachteten Temperaturstufe sind die den Verbindungen 1 : 3 und 1 : 10 entsprechenden Maxima nicht mehr vorhanden, wohl aber noch diejenigen, welche den Verbindungen 1 : 4 und 2 : 1 entsprechen. Demnach müssen wir annehmen, dass erstere zwei Verbindungen weniger stabil sind als letztere. Zusammenfassend darf gesagt werden, dass sowohl der Reibungsgradient wie auch der Dichtegradient, und zwar der letztere bei mehreren Temperaturen, zunächst die bereits bekannte Verbindung 2 : 1 und die zwei bekannten, durch die Schmelzkurve gefundenen Eutektika bestätigt, und zwar mit guter Koinzidenz der Konzentrationen. Darüber hinaus liefern unsere Gradientenbestimmungen weitere drei Verbindungen, wovon zwei mit den sehr kleinen Proportionen 1 : 3 und 1 : 4. Und endlich finden wir dieselben vier Verbindungen auch aus der Viskositätsgradientenkurve (Fig. 12).

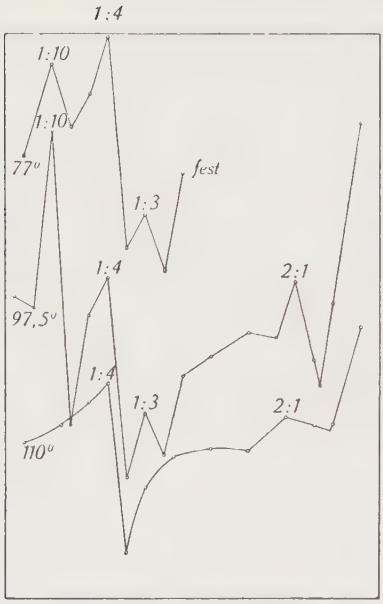

Fig. 13.
Dichtegradienten, p-Nitrosodimethylanilin-Phenol bei 77°, 97,5° und 110°.

VI. Viskolyse und Densolyse des Systems Nitrosodimethylanilin-p-Toluidin.

Unsere zunächst an den Messungsergebnissen von *Kurnakow* über die Systeme Naphtalin-m-Dinitrobenzol und Naphtalin-1,3,5-Trinitrobenzol gewonnenen neuen Resultate bezüglich der Gradienten der Dichte und der Viskosität haben sich somit vorerst für das System Nitrosodimethylanilin-Phenol auf Grund unserer eigenen Versuche sowohl qualitativ, wie auch quantitativ bestätigt. Danach bedeutet ein relatives Maximum in den Gradienten eine chemische Verbindung und ein relatives Minimum einen eutektischen Punkt. Anders ausgedrückt würde das bedeuten, dass in der Viskositätskurve und in der Dichtekurve selbst ein lokales steileres Ansteigen, also ein relatives Maximum der Steigungstangente, d. h. des Gradienten eine chemische Verbindung signalisiert, während umgekehrt eine lokale Steigungsabnahme einer eutektischen Konzentration entsprechen muss.

Das folgende von uns untersuchte System Nitrosodimethylanilin-p-Toluidin zeigt nach *Kremann*[1]) auf Grund seiner Schmelzkurve die Eigentümlichkeit einer versteckten chemischen Verbindung von 2 Mol Nitrosodimethylanilin und einem Mol p-Toluidin, also eine derart unter Zersetzung schmelzende Verbindung, dass in der Schmelzlinie der eutektische Punkt sich bis in die Konzentra-

[1]) M. **25**, 1325 (1904).

tion der betreffenden Verbindung verschiebt (siehe Fig. 14). Da aber die Viskosität und wohl auch die Dichte nach *Kurnakow* ein viel empfindlicheres Reagens auf chemische Verbindungen in der Schmelze darstellt als die Bestimmung der Schmelzkurve, so war zu vermuten, dass unsere neue Gradienten-Methode uns, wenn auch nur ein ganz geringer Gehalt an der betreffenden Verbindung in der Schmelze vorhanden sein sollte, dennoch erstens durch ein Maximum — im Gegensatz zur Schmelzlinie, wo dieses eben hier fehlt — die Verbindung bestätigen würde und dass wir überdies getrennt davon die wahre eutektische Konzentration, die bisher in solchen Fällen aus der Schmelzlinie nicht bestimmt werden kann, erkennen würden. Beide Vermutungen sehen wir hier an unsern in Tabelle 10 und den Figuren 14 und 15 niedergelegten Gradientendarstellungen vollauf bestätigt.

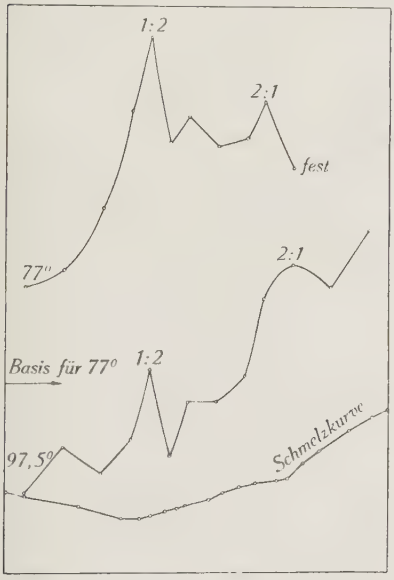

Fig. 14.
Reibungsgradienten, Nitrosodimethylanilin-p-Toluidin bei 97,5° und 77,0°.

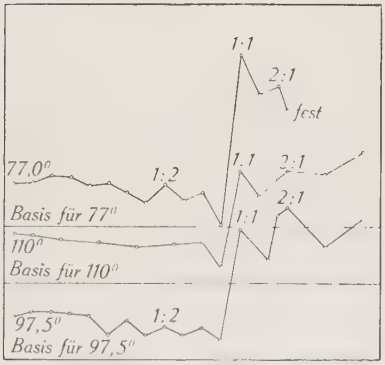

Fig. 15.
Dichtegradienten, Nitrosodimethylanilin-p-Toluidin bei versch. Temperaturen.

Für die Temperaturen 97,5° und 110° zeigt die Dichtegradientenkurve ein scharfes Maximum bei 75 Gew.-%, also 67 Mol-% entsprechend *Kremann*'s Verbindung 2 : 1. Auch der Reibungsgradient bei 97,5° zeigt ebenfalls genau bei der genannten Konzentration von 75 Gew.-%, also 67 Mol-%, dasselbe Maximum 2 : 1. Bei 77° zeigen Dichte- und Reibungsgradient ein im ersten Fall um 2, im zweiten Fall um 7 Gew.-% nach kleineren Konzentrationen verschobenes, gleichfalls sehr ausgeprägtes Maximum, welches derselben Verbindung entspricht mit einer Abweichung von 1½ bzw. 5 Mol-%.

Tabelle 10.

Reibungs- und Dichtegradienten von Nitrosodimethylanilin-p-Toluidin.

Gew.-% NDA	$\frac{\Delta M}{M \Delta \%} \cdot 10^4$ bei 77°	$\frac{\Delta M}{M \Delta \%} \cdot 10^4$ bei 97,5°	$\frac{\Delta D}{\Delta \%} \cdot 10^5$ bei 77°	$\frac{\Delta D}{\Delta \%} \cdot 10^5$ bei 97,5°	$\frac{\Delta D}{\Delta \%} \cdot 10^5$ bei 110°
0					
			112	116	130
5	51	42			
			116	124	126
10					
			134	122	
15	60	66			115
			128	120	
20					
			110	116	
25	93	52			107
			114	62	
30					
	144	70	90	102	
35					96
	183	107	64	62	
40					
	127	61	110	82	
45					104
	141	90	70	62	
50					
			90	82	110
55	125	90			
			4	50	44
60					
	129	104	456	340	296
65					
	149	145	350	262	230
70					
			331		
75	114	163		399	298
80					
				295	
85	fest	151	fest		289
90					
95		182		352	348
100					

Ferner zeigen diejenigen drei Gradientenkurven, welche im Gebiet über 75% noch der flüssigen Schmelze angehören, übereinstimmend bei 85 Gew.-% oder 80 Mol-% ein deutliches Minimum. Wir betrachten diese Konzentration als die wahre eutektische Konzentration, die sich aus der Schmelzkurve nicht ermitteln lässt wegen der grossen, von *Kremann* speziell nachgewiesene Instabilität der betreffenden Molverbindung 2 : 1. Interessant ist jedenfalls, dass unsere Gradientenkurven in ihrem Verlauf ganz typisch denjenigen Schmelzlinienformen gleichen, welche eine stabile Verbindung mit ihrem

zugehörigen Schmelzpunktsmaximum und dem rechts daneben liegenden getrennten eutektischen Schmelzpunktsminimum zeigen müssten.

Der Reibungsgradient zeigt ferner ein scharfes Maximum bei 37½ Gew.-%, also 31 Mol-%. Dasselbe Maximum findet sich bei den beiden Dichtegradienten von 77° und 97,5° bei der etwas höhern Konzentration von 42½ Gew.-% oder 34 Mol-%. Dadurch halten wir das Auftreten der bisher unbekannten Verbindung 1 : 2 als bewiesen. Ein noch ausgeprägteres Maximum findet sich in allen drei Dichtegradientenkurven bei 62½ Gew.-% gleich 54 Mol-%, welches der Verbindung 1 : 1 mit 50 Mol-% entsprechen dürfte. In den Reibungsgradientenkurven findet sich in diesem Gebiet, aber bei etwas niedrigeren Konzentrationen, ebenfalls ein Maximum, aber hier reicht die Zahl der gemessenen Punkte nicht aus, um die Konzentration exakt zu bestimmen. Das erste Eutektikum bei 27 Mol-% oder 34 Gew.-% nach *Kremann* lässt sich nach unsern Kurven nicht quantitativ bestätigen. Es müsste nach unsern Kurven um einige Prozent Nitrosodimethylanilin niedriger liegen. Nur eine sehr detaillierte neue Aufnahme der leider hier im Gebiet des eutektischen Punktes ungewöhnlich flach verlaufenden Schmelzkurve könnte den endgültigen Entscheid über die genaue Lage des Eutektikums bringen.

VII. Viskolyse und Densolyse der vier untersuchten Zweistoffsysteme ohne durch die Schmelzkurve nachgewiesene chemische Verbindungen.

Das System Naphtalin-α-Nitronaphtalin hat nach der von *Palazzo* und *Batelli*[1]) bestimmten Schmelzkurve ein Eutektikum bei 28,6 Gew.-% Naphtalin, bildet jedoch keinerlei chemische Verbindungen. Die von uns bestimmten Gradientenkurven der Viskosität und der Dichte bei den beiden Temperaturen 77° und 97,5° verlaufen angenähert als gerade Linien, geben also auch nach unserer Methode keinerlei Anhaltspunkte für das Vorhandensein irgendwelcher chemischer Verbindungen. Dieses System verhält sich somit ganz gleich wie das analoge Naphtalin-Mononitrobenzol, worüber oben referiert wurde.

Auch das System α-Nitronaphtalin-Diphenylamin weist weder nach der von *Batelli* und *Martinetti*[2]) bestimmten Schmelzkurve, noch nach den von uns bestimmten Densitäts- und Viskositätsgradienten irgendwelche chemische Verbindungen zwischen den Komponenten auf, sondern nach dem Befund von *Batelli* und *Martinetti* bloss ein Eutektikum bei 50 Gew.-% Nitronaphtalin. Da alle Gradientenkurven auch für dieses System angenähert geradlinig verlaufen und wegen der Kleinheit der Änderung der Differenzenquotienten ein sicherer Nachweis der zu erwartenden eutektischen Minima weder bei diesem, noch bei dem vorhergehenden System Naphtalin-α-Nitronaphtalin möglich ist, verzichteten wir auf die Reproduktion der Gradienten dieser beiden Systeme, um so mehr da sie wegen gänzlicher Abwesenheit chemischer Verbindungen kein spezielles Interesse bieten.

---

[1]) Atti accad. Sci. Torino **19**, 514 (1883).

[2]) Atti accad. Sci. Torino **20**, 844 (1885).

Ungleich interessanter ist das System Naphtalin-Thymol, dessen Schmelzkurve nach *Roloff*[1]) keinerlei Maxima, also keinerlei chemische Verbindungen zeigt. Das Eutektikum liegt nach *Roloff*'s Schmelzkurve bei 28 Gew.-% Naphtalin. Unser Reibungsgradient (Figur 16 und Tabelle 11) weist für 97,5° ein scharfes Minimum bei der etwas höheren Konzentration von 35 Gew.-% auf, während unsere drei andern Gradientenkurven dieses Minimum ebenfalls sehr scharf bei 32½ Gew.-% zeigen. Die letztern drei Gradientenkurven zeigen überdies genau unter sich übereinstimmend ein sehr spitzes Maximum bei 27½ Gew.-% Naphtalin gleich 31 Mol-%, also eine chemische Verbindung 1 : 2, das heisst von ein Mol Naphtalin mit zwei Mol Thymol. Chemische Verbindungen von Phenolen mit Naphtalin sind wiederholt von *Kremann* aus den Schmelzkurven nachgewiesen worden und ebenso Verbindungen von Phenolen, wie Resorcin und Hydrochinon, mit Phenanthren durch *A. L. Bernoulli* und *A. Sarasin*[2]). Ferner zeigen Maxima in beiden Gradientenkurven bei 77° die Existenz einer Verbindung vom Molverhältnis 2 Naphtalin : 3 Phenol an. Bei 97,5° besitzen die beiden Gradientenkurven scharfe Maxima bei 42½ bzw. 45 Gew.-% während die Maxima bei 37½ Gew.-% hier nicht mehr auftreten.

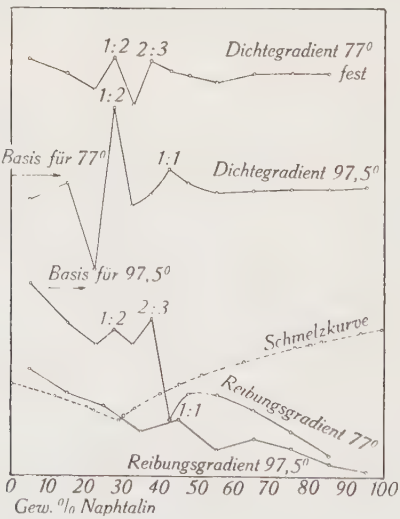

Fig. 16.

Dichte- und Reibungsgradienten des Systems Naphtalin-Thymol.

Nun sind aber hier 45 Gew.-% Naphtalin gleich 49 Mol-% Naphtalin, also ist bei der höhern Temperatur durch Zerfall der Verbindung 2 : 1 die neue einfachere Molverbindung 1 : 1 die vorherrschende geworden.

[1]) Z. physikal. Ch. **17**, 337 (1895).
[2]) Helv. **13**, 518 (1930).

Somit dürfen durch unsere Gradientenmethode beim System Naphtalin-Thymol, das nach der Schmelzkurve als verbindungsfrei galt, nunmehr die drei Molverbindungen 2 : 1, 2 : 3 und 1 : 1 Naphtalin zu Thymol als sicher nachgewiesen gelten.

Tabelle 11.

Dichte- und Reibungsgradienten des Systems Naphtalin-Thymol.

Gew.-% N	$\frac{\Delta\eta}{\Delta\%} \cdot 10^6$ bei 77°	$\frac{\Delta\eta}{\eta\Delta\%} \cdot 10^4$ bei 77°	$\frac{\Delta\eta}{\Delta\%} \cdot 10^6$ bei 97,5°	$\frac{\Delta\eta}{\eta\Delta\%} \cdot 10^4$ bei 97,5°	$\frac{\Delta D}{\Delta\%} \cdot 10^5$ bei 77°	$\frac{\Delta D}{\Delta\%} \cdot 10^5$ bei 97,5°
0						
5	102	93	58	82	62	47
10						
15	81	80	44	63	55	56
20						
25	70	70	37	57	46	10
30	78	80			64	96
35	70	74	24	38	38	44
40	84	93			62	50
45	30	35	30	50	56	64
50	44	52			54	56
55	43	55	14	25	50	51
60						
65	35	48	20	35	55	53
70						
75	24	32	15	27	55	53
80						
85	11	16	4,6	8,5	55	53
90						
95			3,3	6,1		55
100						

Beim System Naphtalin-Phenol, dessen Schmelzkurve von *Yamamoto*[1]) als verbindungsfrei und mit einem Eutektikum bei 15,9 Mol-% gleich 21 Gew.-% ausgemessen worden ist, konnten wir die Gradientenkurve der Dichten nicht mit ausreichender Genauigkeit bestimmen. Die Dichten der beiden reinen Komponenten differieren hier zufällig nur um 4 Promille, so dass die Differenzenquotienten relativ weniger sicher werden. Dagegen zeigt die Viskositätsgradientenkurve bei 77° vier deutliche Maxima, welche bei 75, 45, 27½ und 18½ Gew.-% liegen. Dies korrespondiert mit den Molver-

[1]) J. Coll. Sci. Tokyo **25**, Article 11 (1908).

bindungen 2 : 1 mit 74 Gew.-%, 1 : 2 mit 41 Gew.-%, 1 : 4 mit 25,5 Gew.-% und endlich 1 : 6 mit 18,2 Gew.-%. Die Viskositätsgradientenkurve für die höhere Standardtemperatur von 97,5° zeigt bei 75,55 und 25 Gew.-% deutliche Maxima, so dass also jedenfalls die Molverbindungen 2 : 1 und 1 : 4, letztere hier noch besser mit der theoretischen Konzentrationslage von 25,5 Gew.-% stimmend durch beide Kurven einwandfrei belegt werden. Das neue Maximum bei 55 Gew.-% entspricht mit nur 2% Differenz dem bei 57 Gew.-% Naphtalin liegenden Molverhältnis 1 : 1, das wir uns z. B. durch Dissoziation aus der Verbindung 2 : 3, die nur für die niedrigere Temperatur 77° nachweisbar ist, entstanden denken können. Die Gradientenkurve der Reibung bei 77° zeigt ferner bei 22½ Gew.-% ein sehr ausgesprochenes Minimum, welches ziemlich genau den bei 21 Gew.-% in der Schmelzkurve durch *Yamamoto* nachgewiesenen Eutektikum entspricht. Vgl. Tabelle 12 und Fig. 17.

Tabelle 12.

Viskositätsgradienten des Systems Naphtalin-Phenol.

Gew.-% N	$\frac{\Delta\eta}{\Delta\%}\cdot 10^6$ 77°	$\frac{\Delta\eta}{\eta\Delta\%}\cdot 10^4$ 77°	$\frac{\Delta\eta}{\Delta\%}\cdot 10^6$ 97,5°	$\frac{\Delta\eta}{\eta\Delta\%}\cdot 10^4$ 97,5°
0				
5	69	65	42	38
10	66	64		
15	78	79	33	31
20	58	60		
25	66	71	34	34
30	48	53		
35	50	57	27	29
40				
45	51	62	24	28
50				
55	35	44	23	28
60				
65	27	35	19	24
70				
75	26	35	18	24
80				
85	9	13	5	7
90				
95			2	3
100				

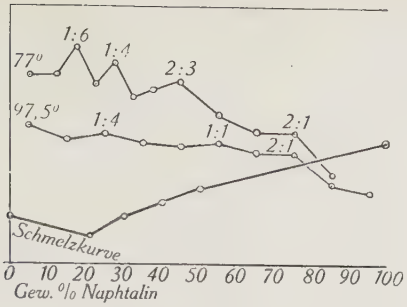

Fig. 17.
Red. Viskositätsgradienten Naphtalin-Phenol.

Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung.

Es wurden die Reibungskoeffizienten η und die Dichten D bei mehreren konstanten Temperaturen im Siedethermostaten gemessen für folgende sechs aromatischen Zweistoffsysteme für je etwa 15 verschiedene Konzentrationen einschliesslich der Daten für die reinen Ausgangsstoffe. Ferner wurde eine Vorrichtung angegeben, um die Siedetemperatur trotz variablem Barometerstand auf denselben konstanten Wert einzuregulieren. Die sechs untersuchten Zweistoffsysteme umfassten: 1. Nitrosodimethylanilin-Phenol mit einer chemischen Verbindung, charakterisiert durch ein Schmelzpunktsmaximum; 2. Nitrosodimethylanilin-p-Toluidin mit einer chemischen Verbindung, die laut Schmelzkurvenform beim Schmelzen sich spaltet; 3.—6. die vier Systeme Naphtalin-α-Nitronaphtalin, Diphenylamin-α-Nitronaphtalin, Naphtalin-Thymol und Naphtalin-Phenol. Letztere vier bilden nach der Schmelzkurve zu schliessen keinerlei chemische Verbindungen der Komponenten untereinander.

Nach *Kurnakow* zeigen die Systeme Naphtalin-m-Dinitrobenzol und Naphtalin-1,3,5-Trinitrobenzol zwar chemische Verbindungen laut Schmelzkurven, aber es fehlen die charakteristischen Maxima in der Viskositätskonzentrationskurve (*Kurnakow*'s Paradoxon). Wir zeigen an *Kurnakow*'s Daten, dass die genannten Verbindungen dafür in den bisher nicht untersuchten Gradientenkurven sowohl der Viskosität wie der Dichte bei den aus der Schmelzkurve bekannten Konzentrationen, wo Verbindungen vorliegen müssen, hier Maxima der zwei Arten von Gradientenkurven zeigen, und zwar im Rahmen des nicht sehr vollständigen Beobachtungsmaterials konform mit den Konzentrationsdaten aus den Schmelzkurven. Als Gegenprobe dient das System Naphtalin-Mononitrobenzol, das auch nach dieser Gradientenmethode keine Verbindungen besitzt, konform mit dem Befund bei der betreffenden Schmelzkurve.

Bei den zwei Systemen mit bekannten Verbindungen, Nitrosodimethylanilin mit Phenol oder p-Toluidin, zeigen nach unserm Befund weder die Dichte- noch die Viskositätskurve selbst irgendwelche Maxima oder Minima. Dagegen zeigen unsere Gradientenkurven 1. alle bisher bekannten Verbindungen als Maxima. 2. einige neue Verbindungen mit kleinzahligen Proportionen der Molkonzentrationen. 3. die bekannten und die von den neuen Verbindungen geforderten neuen eutektischen Minima der Gradientenkurven. Bezüglich der Einzelheiten, Lage, Koinzidenzgrad, relative Stabilität und Zusammensetzung dieser und der weiter zu erwähnenden chemischen Verbindungen der Komponenten muss auf unsere vorausgehende eingehende Darstellung verwiesen werden. Gar keine Verbindungen zeigen weder nach der Schmelzkurve, noch nach den beiden Gradienten der Viskosität und der Dichte die zwei Systeme Naphtalin-α-Nitronaphtalin und Diphenylamin-α-Nitronaphtalin in Analogie mit dem System Naphtalin-Mononitrobenzol. Dagegen ergeben unsere Gradienten-Darstellungen im Gegensatz zu

den Ergebnissen aus der Schmelzkurve für das System Naphtalin-Thymol die chemischen Verbindungen 1 : 2, 3 : 2 und 1 : 1 Naphtalin zu Thymol in Analogie zu bekannten Verbindungen von Naphtalin bzw. Phenanthren mit Phenolen. Das System Naphtalin-Phenol haben wir nur mittelst der Viskositätsgradienten untersuchen können, weil die Dichten der Komponenten selbst nur um 4 $^0/_{00}$ differieren. Demzufolge werden die Differenzen der Dichten der einzelnen Konzentrationsstufen hier so klein, dass die Quotienten nicht mehr hinreichend sicher bestimmt werden können, um die Lage eventueller Maxima der Gradientenkurve auszuwerten. Die beiden Viskositätsgradientenkurven ergeben eine Reihe bisher nicht aus der Schmelzkurve bekannter Verbindungen, insbesondere 2 : 1 und 1 : 4 Mol Naphtalin zu Phenol. Auf Grund der Untersuchungen über die drei aus der Literatur berechneten Beispiele und über sechs von uns durchgemessene Systeme scheint uns die Brauchbarkeit der vorgeschlagenen Methode zur Ermittlung von chemischen Verbindungen in Schmelzen mittelst der Gradienten der Dichte und der Viskosität als Ergänzung zum Studium der Schmelzpunktsdiagramme und als Mittel der Konstitutionsforschung bewiesen.

Curriculum vitae.

Am 1. Dezember 1905 wurde ich, Emmanuel Ernst August Veillon, heimatberechtigt in Aigle und Bex, geboren als Sohn des Dr. med. Emmanuel Veillon (Chefarzt in Riehen) und der Frau Helene geb. Stückelberg. Ich besuchte Gymnasium und Realschule in Basel. Letztere verliess ich im Herbst 1924 nach bestandener Maturität. Hierauf begann ich das Studium der Naturwissenschaften an der hiesigen Universität. Bis zum W.-S. 1927/28 widmete ich mich ausschliesslich dem Studium der anorganischen Chemie. Das S.-S. 1928 verbrachte ich in Erlangen, wo ich unter Leitung von Prof. Busch hauptsächlich organische Chemie betrieb. Im W.-S. 1928/29 kehrte ich nach Basel zurück, wo ich am Physikalisch-Chemischen Institut mich ganz der physikalischen Chemie zuwandte. Hier wurde ich im S.-S. 1929 zum Unterrichtsassistenten ernannt. Im selben Semester begann ich unter Leitung von Herrn Prof. A. L. Bernoulli die vorliegende Arbeit.

Während meiner Basler Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der HH. Bernoulli, Fichter, Senn, Hagenbach, Rupe, Bürki, Reinhard, Spiess und Veillon. All meinen verehrten Lehrern spreche ich meinen aufrichtigsten Dank aus.